

AH

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08134388
PUBLICATION DATE : 28-05-96

APPLICATION DATE : 14-11-94
APPLICATION NUMBER : 06279427

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : NAKAMURA YOSHIFUMI;

INT.CL. : C09D 11/00 H05K 1/09

TITLE : ELECTRICALLY CONDUCTIVE INK

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an electrically conductive ink running to a highly reliable electrode in good state even if used on a high-accuracy glass-ceramic multilayer substrate nonshrinkable in the planar direction.

CONSTITUTION: This electrically conductive ink at least contains a solvent, organic binder, and a mixture comprising 80.0-95.0vol.% of CuO 1.0-7.0 μ m in average particle diameter, 1.0-10.0vol.% of at least one kind of metallic powder selected from Ni, Mo, Zr and Mn 1.0-6.0 μ m in average particle diameter and 4.0-10.0vol.% of an inorganic binder 1.0-5.0 μ m in average particle diameter, with the inorganic ingredient dispersed in the final ink.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-134388

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S V			
H 0 5 K 1/09		A 7726-4E		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-279427	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成6年(1994)11月14日	(72)発明者	三浦 和裕 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	別所 芳宏 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	祐伯 聖 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性インキ

(57)【要約】

【目的】 平面方向に収縮を起こさない高精度のガラス・セラミック多層基板に使用しても信頼性の高い良好な状態の電極となる導電性インキを得る。

【構成】 平均粒径1.0～7.0μmのCuOが80.0～95.0体積%、Ni、Mo、Zr及びMnのうち少なくとも1種である平均粒径1.0～6.0μmの金属粒子が1.0～10.0体積%、平均粒径1.0～5.0μm無機バインダが4.0～10.0体積%からなる混合物と、溶剤と有機バインダとを少なくとも含み、無機成分を分散させた導電性インキ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機成分、溶剤及び有機バインダを少なくとも含む導電性インキであって、CuOが80.0～95.0体積%、Ni、Mo、Zr及びMnから選ばれる少なくとも1種である金属粒子が1.0～10.0体積%、無機バインダが4.0～10.0体積%からなる無機組成物を含み、無機成分を分散させたことを特徴とする導電性インキ。

【請求項2】 CuOの平均粒径が1.0～7.0μmである請求項1に記載の導電性インキ。

【請求項3】 金属粒子の平均粒径が1.0～6.0μmである請求項1に記載の導電性インキ。

【請求項4】 無機バインダの平均粒径が1.0～5.0μmである請求項1に記載の導電性インキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体LSI、チップ部品などを搭載し、かつそれらを相互配線する為のセラミック多層基板の内外部の電極パターンに適用するための導電性インキに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体LSI、チップ部品等は小型・軽量化が進んでおり、これらを実装する配線基板も小型・軽量化が望まれている。このような要求に対して、セラミック多層基板は、高密度配線が得られ、かつ薄膜化が可能なことから、今日のエレクトロニクス業界において重要視されている。

【0003】このセラミック多層基板に使用される電極材料としての導体組成物は、一般に導電性金属、無機酸化物、ガラス粉末が有機媒体中に分散されているペースト状組成物である。近年、低温焼結ガラス・セラミック多層基板の開発によって、使用できる導体材料では、Cuが比抵抗が小さく半田濡れ性も優れているため、Cuの電極材料の使用が望まれている。

【0004】低温焼結多層基板にCuを使用する方法として、内層および最上層にCu電極を用いる方法がある。導体抵抗、半田濡れ性、コストの点で最も良いが、すべて窒素などの中性雰囲気中で焼成しなければならずその作製が困難である。一般にCu電極を使用するには、基板上にCuペーストをスクリーン印刷にて配線パターンを形成し、乾燥後、Cuの融点以下の温度（850～950℃程度）で、かつCuが酸化されず導体ペースト中の有機成分が充分燃焼するように酸素分圧を制御した窒素雰囲気中で焼成を行なうものである。多層層の場合は、同様の条件で絶縁層を印刷焼成して得られる。しかし、焼成工程における雰囲気を適度な酸素分圧下にコントロールすることは困難であり、また多層化する場合、各ペーストを印刷後その都度焼成を繰り返す必要があるため、リードタイムが長くなり設備などのコストアップにつながるなどの課題を有している（特開昭57-5

3321号公報）。そこで特開平3-20914号公報において、セラミック多層基板の作製にあたり、CuOペーストを用い、脱バインダ工程、還元工程、焼成工程の3段階とする方法が提案された。それはCuOを導体の出発原料とし多層体を作製し、脱バインダ工程は、炭素に対して充分な酸素雰囲気中でかつ内部の有機バインダを熱分解させるに充分な温度で熱処理を行い、次にCuOをCuに還元する還元工程、基板の焼結を行なう焼成工程を備えた方法である。これにより、焼成時の雰囲気制御が容易になり緻密な焼結体を得られるようになった。

【0005】一方、セラミック多層基板は焼成時に焼結に伴う収縮が生じる。この焼結に伴う収縮は、使用する基板材料、グリーンシート組成、粉体ロットなどにより異なる。これにより多層基板の作製においていくつかの問題が生じている。まず第1に、多層セラミック基板の作製において前述のごとく内層配線の焼成を行なってから最上層配線の形成を行なう為、基板材料の収縮誤差が大きいと、最上層配線パターンと寸法誤差の為内層電極との接続が行えない。その結果、収縮誤差を予め許容するように最上層電極部に必要以上の大きい面積のランドを形成しなければならず、高密度の配線を必要とする回路には使用が難しい。その為収縮誤差にあわせて最上層配線の為のスクリーン版をいくつか用意しておき、基板の収縮率に応じて使用する方法が取られることもある。この方法ではスクリーン版が数多く用意しなければならず不経済である。

【0006】また最上層配線を内層と同時に焼成を行なえば大きなランドを必要としないが、この同時焼成法によっても基板そのものの収縮誤差はそのまま存在するので、基板への部品搭載時のクリーム半田印刷において、その誤差の為必要な部分に印刷できない場合が起こり、また部品実装においても所定の部品位置とズレが生じる。

【0007】これらの収縮誤差をなるべく少なくする為には、製造工程において、基板材料およびグリーンシート組成の管理はもちろん、粉体ロットの違いや積層条件（プレス圧力、温度）を十分管理する必要がある。しかし、一般に収縮率の誤差は±0.5%程度存在すると言われている。

【0008】このことは多層基板にかかわらずセラミック、およびガラス・セラミックの焼結を伴うものに共通の課題である。そこで特開平5-102666号公報において、低温焼結ガラス・セラミックよりなるグリーンシートに電極パターンを形成したものを所望枚数積層し、この積層体の両面、もしくは片面に前記ガラス・セラミック低温焼結基板材料の焼成温度では焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートで挟み込む様に積層し、前記積層体を焼成し、しかる後に焼結しない無機組成物を取り除くという技術が提案されている。これによ

り基板材料の焼結が厚み方向だけ起こり、平面方向の収縮がゼロの基板が作製できる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来技術には幾つかの課題がある。それは例えば、焼成時の基板収縮が厚み方向のみに起こるため、前述の様な従来の電極用ペースト状組成物では焼成後の電極が粗な膜構造になってしまうことである。配線電極構造が粗であると、基板との密着が弱くなり電極が基板から剥離を起す、外気との接触面積が多いために電極の酸化がされやすくなり信頼性が低くなる等の課題がある。また基板焼結と電極の焼結のマッチングがとれていなければ、ガラス・セラミック多層基板焼成時に、基板焼結開始よりも

導体材料の焼結の方が早く開始するために基板が導体の焼結を抑えることが出来ず、焼成後電極周辺の基板においてクラックが発生してしまう。このため、前述の高精度の平面方向の収縮が起きないガラス・セラミック多層基板を使用するためには前記基板に適応した導電性ペースト組成物が必要となる。

【0010】本発明は、上記課題を解決するため、平面方向に収縮を起こさないガラス・セラミック多層基板に使用しても、電極周辺の基板にクラックが発生することが無く、かつ電極が密な膜構造で、基板と電極との密着を図ることが出来る導電性インキを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を目的を達成する、本発明の導電性インキは、無機成分、溶剤及び有機バインダを少なくとも含む導電性インキであって、CuOが80.0～95.0体積%、Ni、Mo、Zr及びMnから選ばれる少なくとも1種である金属粒子が1.0～10.0体積%、無機バインダが4.0～10.0体積%からなる無機組成物を含み、無機成分を分散させたことを特徴とする。

【0012】前記構成においては、CuO粒子の平均粒径が1.0～7.0 μm であることが好ましい。また前記構成においては、金属粒子の平均粒径が1.0～6.0 μm であることが好ましい。

【0013】また前記構成においては、無機バインダ粒

子の平均粒径が1.0～5.0 μm であることが好ましい。

【0014】

【作用】前記本発明の導電性インキによれば、無機成分、溶剤及び有機バインダを少なくとも含む導電性インキであって、CuOが80.0～95.0体積%、Ni、Mo、Zr及びMnから選ばれる少なくとも1種である金属粒子が1.0～10.0体積%、無機バインダが4.0～10.0体積%からなる無機組成物を含み、無機成分を分散させたことにより、平面方向に収縮を起こさないガラス・セラミック多層基板に使用しても、電極周辺の基板にクラックが発生することが無く、かつ電極が密な膜構造で、基板と電極との密着を図ることが出来る導電性インキを達成できる。すなわち、焼成時におけるCuの焼結を遅らせ、Cuの軟化温度よりも高い軟化温度の金属粒子を添加しているので、ガラス・セラミック基板焼結までは電極の焼結を抑えて後に焼結が始まり、電極がより密な膜構造をとり、かつ電極周辺の基板のクラックが発生しないものとなり、信頼性も良好なものにできる。

【0015】また、CuO粒子の粒径を1.0～7.0 μm に、金属粒子の平均粒径を1.0～6.0 μm に、または無機成分中の無機バインダ粒子の平均粒径を1.0～5.0 μm とそれぞれすることにより、電極がより密な膜構造をとり、かつ電極周辺の基板のクラックが発生しないので好ましい。

【0016】

【実施例】以下具体例を用いて本発明を説明する。本実施例の導電性インキの溶剤及び有機バインダは、一般の導電性インキの作製に用いられる公知の材料を任意に用いることができる。無機成分中の無機バインダには、主にガラスが用いられる。

【0017】（実施例1）本実施例で用いたペーストは、無機組成としてCuO（平均粒径2.0 μm ）、Mo（平均粒径4.0 μm ）、ガラスフリット（日本電気硝子社製ホウ珪酸鉛ガラス、平均粒径3.0 μm ）からなるものである。無機粉体組成を（表1）に示す。

【0018】

【表1】

無機組成 (体積%)			接着強度 (kg/2mm ²)	無機組成 (体積%)			接着強度 (kg/2mm ²)
CuO	Mo	ガラス		CuO	Mo	ガラス	
96.0	0.5	3.5	0.23	91.5	5.0	3.5	1.41
95.5	0.5	4.0	0.43	91.0	5.0	4.0	2.55
93.5	0.5	6.0	0.45	89.0	5.0	6.0	2.89
91.5	0.5	8.0	0.50	87.0	5.0	8.0	2.80
89.5	0.5	10.0	0.56	85.0	5.0	10.0	2.76
89.0	0.5	10.5	0.55	84.5	5.0	10.5	1.95
95.5	1.0	3.5	1.11	86.5	10.0	3.5	1.45
95.0	1.0	4.0	2.21	86.0	10.0	4.0	2.80
93.0	1.0	6.0	2.49	84.0	10.0	6.0	2.80
91.0	1.0	8.0	2.58	82.0	10.0	8.0	2.56
89.0	1.0	10.0	2.54	80.0	10.0	10.0	2.66
88.5	1.0	10.5	1.86	79.5	10.0	10.5	1.76
94.0	2.5	3.5	1.02	86.0	10.5	3.5	1.66
93.5	2.5	4.0	2.44	85.5	10.5	4.0	1.79
91.5	2.5	6.0	2.56	83.5	10.5	6.0	1.65
89.5	2.5	8.0	2.59	81.5	10.5	8.0	1.60
87.5	2.5	10.0	2.71	79.5	10.5	10.0	1.74
87.0	2.5	10.5	1.84	79.0	10.5	10.5	1.44

【0019】この(表1)に示すそれぞれの組成のミルベースをセラミック3本ロールにより適度な粘度になるように、溶剤(関東化学社製 α ターピネオール、95重量%)と有機バインダ(日進化成社製エチルセルローズ、5重量%)とともに混練し、CuOインキを作製した。

【0020】このCuOインキを使用してスクリーン印刷機により、低温焼成用ガラス・セラミックのグリーンシート上に印刷を行った。この印刷したグリーンシートを必要枚数積層し、両面にアルミナグリーンシートを積層した状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が80℃、圧力は200Kg/cm²であった。この積層体を箱型炉において空気中で500℃、2時間保持し有機バインダ除去を行ない、還元炉において水素100%中で400℃、5時間保持し還元を行ない、メッシュベルト炉において純窒素中で950℃、1時間の焼成を行った。この焼成後の導体電極を接着強度での性能評価を行った。

【0021】(性能評価方法)接着強度:基板上に2mm×2mm導体膜12箇所のパターンの印刷を行ない前記工程により焼成を行った。その後パターン上にクリーム半田を付け、ベルト伝熱式リフロー炉においてリフロー温度350℃、ベルトスピード0.6m/分で導体膜上に金メッキしたリン青銅のピンを付けた。このサンプルを試験機でピンの垂直方向から力を加え、基板から導体膜が剥がれるときの接着強度を測定した。その結果も(表1)に示す。

【0022】(表1)に示されるように、接着強度はM 50

o添加量が1.0~10.0体積%、ガラス添加量が4~10体積%の時、接着強度は2kg/2mm²以上あるが、Mo量が1.0体積%未満、ガラス量が4.0体積%未満では強度が弱く、10体積%より多くなっても大きな強度の向上はみられない。このことから実際の使用時に必要な性能として接着強度2.0kg/2mm²以上となるのは、無機組成においてCuOが80.0~95.0体積%、Moが1.0~10.0体積%、無機バインダであるガラスが4.0~10.0体積%から構成されるときである。そして、CuOが89.0体積%、Moが5.0体積%、無機バインダであるガラスが6.0体積%から構成されるときが最も好ましい結果が得られた。

【0023】(実施例2)本実施例で用いたペースト組成は、無機粉体にはCuO(平均粒径5.5 μ m)89.0体積%、Ni5.0体積%、ガラスフリット(日本電気硝子社製ホウ珪酸鉛ガラス、平均粒径5.0 μ m)6.0体積%を使用した。使用したNi粒子の平均粒径を(表2)に示す。

【0024】

【表2】

Ni 粒径 (μm)	電極状態	クラック発生
0.5	密	有
0.8	密	有
1.0	密	無
5.0	密	無
6.0	密	無
7.0	粗	無
9.0	粗	無

【0025】前述の組成のミルベースをセラミック3本ロールにより適度な粘度になるように、溶剤（関東化学社製 α -ターピネオール、92重量%）と有機バインダ（日進化成社製エチルセルロース、8重量%）とともに混練し、CuOインキを作製した。

【0026】このCuOインキを使用してスクリーン印刷機により、低温焼成用ガラス・セラミックのグリーンシート上に印刷を行った。この印刷したグリーンシートを必要枚数積層し、両面にアルミナグリーンシートを積層した状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が80℃、圧力は200Kg/cm²であった。この積層体を箱型炉において空気中で500℃、2時間保持し有機バインダ除去を行ない、還元炉において水素100%中で400℃、5時間保持し還元を行ない、メッシュベルト炉において純窒素中で950℃、1時間の焼成を行った。この焼成後の試料のSEM観察により、導体電極の状態と電極周辺の基板のクラックの発生の有無を

評価した。その結果も（表2）に示す。

【0027】（表2）に示されるようにNi粒子平均粒径が1.0～6.0 μm であるときに特に好ましい結果が得られた。なお本実施例において、無機組成に使用する金属粒子としてMo、Niを使用した。Zr、Mn、もしくはNi、Mo、Zr、Mnを数種添加したときにも同様の効果が得られた。また本実施例ではCuO平均粒径2.0 μm 、5.5 μm 、無機バインダ平均粒径、3.0 μm 、5.0 μm のものを使用したが、CuO粒径1.0～7.0 μm 、無機バインダ粒径1.0～5.0 μm である時には同様の効果が得られた。

【0028】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の導電性インキによれば、無機成分、溶剤及び有機バインダを少なくとも含む導電性インキであって、CuOが80.0～95.0体積%、Ni、Mo、Zr及びMnから選ばれる少なくとも1種である金属粒子が1.0～10.0体積%、無機バインダが4.0～10.0体積%からなる無機組成物を含み、無機成分を分散させたことにより、平面方向に収縮を起こさないガラス・セラミック多層基板に適応した配線電極用の導電性インキを提供できる。

【0029】また、無機成分中のCuO粒子の平均粒径が1.0～7.0 μm であり、無機成分中の金属粒子の平均粒径が1.0～6.0 μm であり、または無機成分中の無機バインダ粒子の平均粒径が1.0～5.0 μm であると、電極がより密な膜構造をとり、かつ電極周辺の基板のクラックが発生しない。

フロントページの続き

(72)発明者 板垣 峰広
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 中村 嘉文
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内